

Nous catalitzadors de metàtesi recuperables

12/2008 - Química.

En aquest article es descriu la preparació, mitjançant el procés sol-gel, de diversos materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de monòmers de tipus Hoveyda. Un d'ells presenta el grup nitro en posició *para* respecte al grup alcoxi. Aquests materials es varen tractar amb els catalitzadors de Grubbs per generar els corresponents complexos carbènics de ruteni de Grubbs-Hoveyda units de forma covalent a la matriu de sílice, els quals es van assajar com a catalitzadors reutilitzables en reaccions de metàtesi intramolecular de diens i enins. Els efectes electrònics del grup nitro van contribuir a augmentar l'activitat del catalitzador. Pel que fa a la reciclabilitat, mentre aquesta disminuïa en la metàtesi de diens, la presència del grup electroatraient millorava el reciclatge en la metàtesi d'enins.

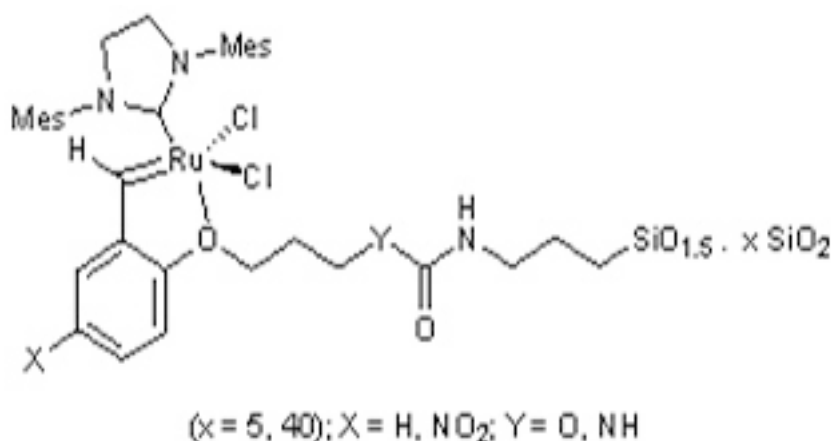


Figura 1. Nous materials preparats

La metàtesi d'olefines i la d'enins s'han convertit durant la última dècada en unes de les reaccions més importants en química orgànica. El seu gran èxit ha estat degut al desenvolupament de tota una sèrie de nous complexos metall-carbè, anomenats catalitzadors de Grubbs, que han resultat ser uns iniciadors eficients i selectius. Una segona generació d'aquests catalitzadors, i especialment els de tipus Grubbs-Hoveyda, han mostrat una reactivitat encara major, així com una excel·lent estabilitat i la possibilitat de ser recuperats. Diversos estudis han descrit la influència dels efectes estèrics i electrònics en aquests complexos. Concretament, es pot assolir una major reactivitat mitjançant grups electroatracients en posició *para* respecte als grups alcoxi o alquilidè del catalitzador.

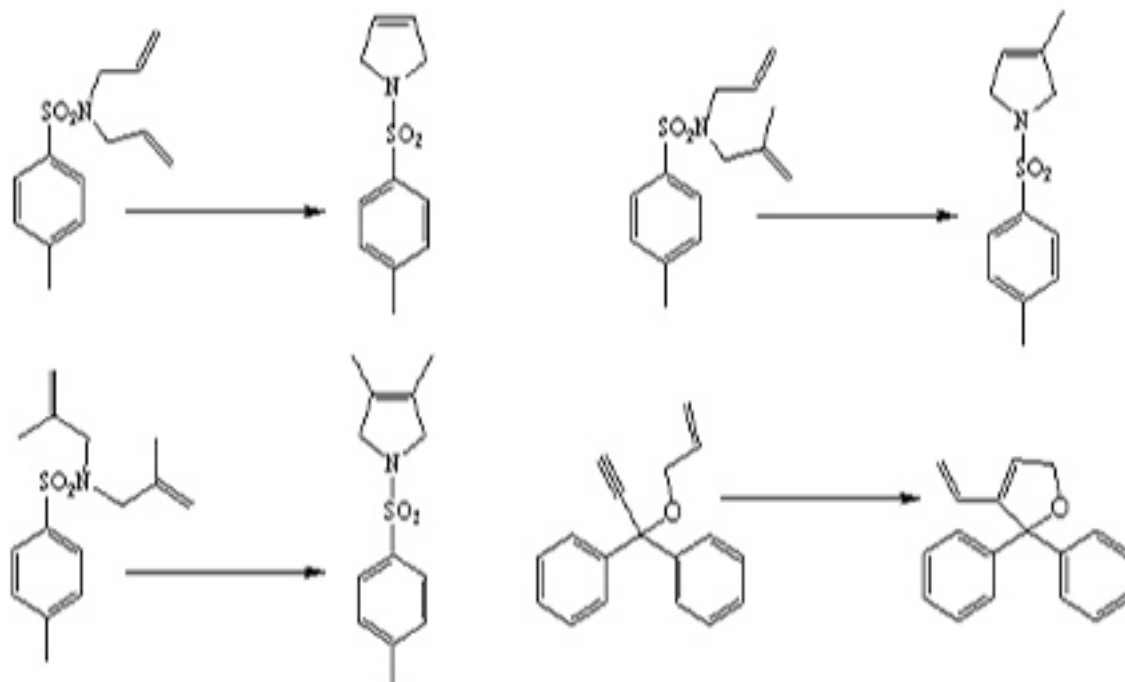


Figura 2. Reaccions de metàtesi assajades

Pel que fa a la seva recuperació, una de les estratègies més usades consisteix en la immobilització del complex en un suport polimèric insoluble, de manera que una simple filtració, un cop ha acabat la reacció, permet una fàcil separació del producte i la recuperació del catalitzador. Els suports més utilitzats han estat polímers orgànics, però en canvi els materials híbrids orgànico-inorgànics formats per espècies catalítiques unides covalentment a sílice presenten una estabilitat tèrmica, química i mecànica superior. La condensació hidrolítica mitjançant el procés sol-gel d'alcoxisilans orgànics adients és un mètode que permet la preparació de materials híbrids amb les propietats desitjades, com ara una gran àrea superficial o bé l'estructuració del material.

En aquest treball s'han preparat nous materials a partir de monòmers monosililats que incorporen un grup nitro electroatraient en posició *para* respecte al grup alcoxi, i s'ha comparat la seva eficiència com a catalitzadors i la seva capacitat per a ser reciclats amb altres materials on el grup nitro n'és absent.

En primer lloc, s'han sintetitzat tres nous monòmers monosililats que incorporen els grups desitjats. Posteriorment se n'han preparats diversos materials (Figura 1), ja fos per ancoratge a gels de sílice comercial o bé de tipus MCM-41 (una sílice mesoestructurada que presenta una alta porositat i àrea superficial), o bé per síntesi directa pel procés sol gel. En aquest cas, en algunes de les reaccions s'ha incorporat un tensioactiu com a agent estructurant del material, aconseguint així una gran àrea superficial i una certa organització del material. Aquests materials han estat carregats amb el complex de ruteni de Grubbs de segona generació i han estat assajats en reaccions model tant de metàtesi d'olefines com d'enins (Figura 2). S'ha vist que aquests catalitzadors actuen com a iniciadors eficients de la reacció, fins i tot en la síntesi d'olefines tri- i tetrasubstituïdes, que resulten ser molècules massa difícils per a la majoria de catalitzadors. Les condicions són més suaus i la reciclabilitat millor que trobada amb altres complexos suportats descrits a la literatura.

En tots els casos, els materials preparats per sol-gel són superiors als que provenen d'un ancoratge. L'estructuració aconseguida mitjançant l'ús de tensioactius també n'ha millorat l'activitat, mentre que la presència del grup nitro electroatraient ha permès una millora de l'eficiència en la metàtesi d'olefines, però el reciclatge ha resultat pitjor. En canvi, en la metàtesi d'enins, el grup nitro ha donat lloc tant a reaccions més ràpides com a una millor reciclabilitat, constituint el millor complex reutilitzable descrit per a aquesta reacció.

Xavier Elias, Roser Pleixats i Michel Wong Chi Man

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

Hybrid silica materials derived from Hoveyda-Grubbs ruthenium carbenes. Electronic effects of the nitro group on the activity and recyclability as diene and enyne metathesis catalysts. Xavier Elias; Roser Pleixats; Michel Wong Chi Man, *Tetrahedron* 2008, 64, 6770-6781